資料４

水質汚濁防止法に基づく排出水の排出、地下浸透水の浸透等の規制に係る項目追加等について（第２次報告案）

平成 23 年　月

中央環境審議会水環境部会

排水規制等専門委員会

目　次

１．はじめに

水質汚濁防止法（以下「水濁法」という。）に基づく水質汚濁の防止に関する措置のうち、有害物質に係る排水基準として、公共用水域に関しては、昭和 46 年にカドミウム等の８項目について設定され、その後、昭和 50 年にはＰＣＢ、平成元年にはトリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンの２項目、平成５年にはジクロロメタン等の 13 項目、平成 13 年にはほう素、ふっ素並びに硝酸性窒素、亜硝酸性窒素及びアンモニア性窒素の３項目が追加された。

また、地下水に関しては、平成元年の水濁法の改正による地下浸透水の浸透規制の措置、平成８年の同法の改正による有害物質により汚染された地下水の水質の浄化のために必要な措置が定められ、有害物質に係る排水基準項目と同じ項目が規制対象項目に順次追加された。

このように、有害物質の排水基準、地下浸透規制等については、その当時の汚染実態等を踏まえて順次項目の追加を行い、規制を適正に行うこと等を通じて、水質汚濁に関する環境基準の維持・達成、水質汚濁の防止、ひいては国民の健康保護が図られてきた。

その後、人の健康の保護に関する知見の集積、公共用水域及び地下水における検出状況の推移等を踏まえ、平成 21 年 11 月 30 日、1,4-ジオキサン、塩化ビニルモノマー、1,2-ジクロロエチレン、1,1-ジクロロエチレンの４項目について、公共用水域の水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準（以下「水質環境基準」という。）及び地下水の水質汚濁に係る環境基準（以下「地下水環境基準」という。）の項目の追加及び基準値の変更が行われた。

このような状況を踏まえ、同日、環境大臣は中央環境審議会会長に対して、「水質汚濁防止法に基づく排出水の排出、地下浸透水の浸透等の規制に係る項目追加等について」諮問した。この諮問については、同審議会水環境部会に排水規制等専門委員会を設置して、専門的事項を調査・検討することとした。

本専門委員会は、内外の科学的知見や公共用水域及び地下水における検出状況、処理技術に関する情報等の把握・分析を行うなどの検討を進め、平成 23 年２月に「水質汚濁防止法に基づく排出水の排出、地下浸透水の浸透等の規制に係る項目追加等について（第１次報告）」を取りまとめた。この中で、平成 21 年 11 月に環境基準項目への追加及び基準値の変更が行われた項目のうち、地下水環境基準に追加された塩化ビニルモノマー及び 1,2-ジクロロエチレン並びに水質環境基準及び地下水環境基準の基準値が変更された 1,1-ジクロロエチレンに関し、水濁法に基づく排出水の排出、地下浸透水の浸透等の規制に係る項目の追加等を行うこととした。

今回は、平成 21 年 11 月に環境基準項目への追加及び基準値の変更が行われた項目のうち、水質環境基準及び地下水環境基準に追加された 1,4-ジオキサンについて、以下のとおり結論を得たのでここに報告する。

また、第１次報告において、既に、特定地下浸透水に係る塩化ビニルモノマーの検定

方法を報告しているところであるが、当該検定方法に加え、追加すべき新たな検定方法について、あわせて報告する。

２．物質の特性と人の健康影響

1，4-ジオキサンは、常温で無色の液体である。水に任意の割合に混合し、加水分解性や生物濃縮はない。

蒸気圧が小さいため、河川等の環境水中に排出された場合でも、大気中には揮散しにくいと推測される。また、土壌分配係数が小さいため、土壌に放出された場合には地下水にまで到達すると考えられる。

1,4-ジオキサンによる人の健康影響としては、眼、鼻、咽頭に刺激性がみられ、さらに急性中毒として脳、肝臓、腎臓の障害がみられている。また、マウス、ラットに発がん性を示し、IARC（国際がん研究機関）では 2B（ヒトに対して発がん性を示す可能性がある物質)に分類している。

３．用途、排出量等

1,4-ジオキサンを排出する事業場の業種及び用途については、化学工業、医薬品製造業、繊維工業、一般機械器具製造業で、主に有機合成反応溶剤として用いられている。

工業用途以外での 1,4-ジオキサン排出源として、化学反応(エチレンオキサイド重合反応)や界面活性剤生成の際の副生成や、1,1,1-トリクロロエタンへの添加（‘95 年まで)、廃棄物からの浸出、家庭排水などがある。

平成 13～21 年の PRTR データによると、1,4-ジオキサンの公共用水域への排出量は 23,200～80,362kg/年で推移しており、土壌への排出及び埋立による排出は届けられていない。平成 21 年度 PRTR データにおける公共用水域へ排出量の業種内訳は化学工業が 65%、繊維工業が 19%、医薬品製造業が 16%であった。

４．公共用水域及び地下水における検出状況

平成 17 年度以降の公共用水域での検出状況は、公共用水域における自治体による調査及び環境省が実施した要監視項目等存在状況調査の結果（以下「公共用水域水質測定結果」という。）によると、環境基準値を超過したものが、平成 18 年度に２箇所、20 年度、21 年度にそれぞれ 1 箇所ある。

また、自治体の地下水測定計画に基づく測定結果及び自治体独自で実施している地下水の水質調査結果（以下「地下水水質測定結果」という。）によると、地下水環境基準値を超過した事例が平成 19 年度～21 年度に 1 箇所存在する。

５．公共用水域への排水規制及び地下浸透規制等のあり方について

（１）基本的な考え方

1,4-ジオキサンについては、平成16年度以降の公共用水域水質測定結果や公共用水域等への流出事例等を踏まえ、「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の見直しについて（第2次答申）」（平成21年9月中央環境審議会答申）（以下「第2次答申」という。）において、「水質環境基準項目および地下水環境基準項目とすべきである」とされ、平成21年11月に人の健康を保護する上で望ましい水準として水質環境基準及び地下水環境基準が設定された。このため、水質環境基準及び地下水環境基準を達成・維持し、国民の健康が保護されるよう所要の対策を講じることが必要となっている。

1,4-ジオキサンは、毒性情報等の知見が明らかになっており、公共用水域等で環境基準を超過している事例もあることから、「人の健康に係る被害を生ずるおそれがある物質」に該当し、有害物質に指定することが適当である。

また、これまで1,4-ジオキサンを原料として使用している事業場や他の製品の製造時に副生成により発生させた事業場が原因で、公共用水域において1,4-ジオキサンが水質環境基準以上の濃度で検出された実績があること等から、水質汚濁の未然防止の観点も含め、排水規制の対象とすることが必要である。地下水においては、1,4-ジオキサンが地下水環境基準以上の濃度で検出された実績があり、要因は特定されていないものの、水質汚濁の未然防止の観点から、地下浸透規制等を行うことが必要である。

（２）排水基準の設定について

有害物質にかかる排水基準については、これまで環境基準の 10 倍に設定されてきており、1,4-ジオキサンの排水基準についても従来の考え方を踏襲し、環境基準（0.05mg/L）の10倍（0.5 mg/L）とすることが適当である。

（３）特定事業場に係る地下浸透規制及び地下水の水質の浄化措置

特定施設の設置等に係る届出に対する計画変更命令等（法第 8 条）、特定地下浸透水の浸透の制限（法第12条の3）及び改善命令等（法第13条の2）に関する特定地下浸透水が有害物質を含むものとしての要件は、これまで特定地下浸透水の汚染状態を検定した場合において、有害物質が検出されることとしており、1,4-ジオキサンについても従来の考え方を踏襲し、下記「（４）検定方法」に示す方法により特定地下浸透水の汚染状態を検定した場合において有害物質が検出されることとすることが適当である。この場合、「有害物質が検出されること」とは、下記「（４）検定方法」に示す方法の定量下限を踏まえれば、特定地下浸透水に含まれる有害物質の濃度として、1,4-ジオキサンについて0.005mg/L以上検出される場合とすることが適当である。

また、地下水の水質の浄化措置命令（法14条の3）に関する浄化基準については、

これまで環境基準と同じ値に設定されてきており、1,4-ジオキサンについても従来の考え方を踏襲し、環境基準値と同じ値（0.05mg/L）とすることが適当である。

（４）検定方法

①1,4-ジオキサン

排出水及び特定地下浸透水に係る検定方法については、1,4-ジオキサンがそれぞれ水質環境基準及び地下水環境基準に設定された際に規定された測定方法である「水質汚濁に係る環境基準について」(昭和 46 年 12 月 28 日環境庁告示 59 号(最終改正：平成 21 年 11 月 30 日（環境省告示 78 号)))付表 7、「地下水の水質汚濁に係る環境基準について」(平成 9 年 3 月 13 日環境告示第 10 号（最終改正：平成 21 年 11 月 30 日（環境省告示第 79 号)))別表に掲げる方法並びに、他の有機揮発性化合物（揮発性の高い塩化ビニルモノマーを除く）との同時分析が可能な別紙付表１第１及び第２に掲げる方法とすることが適当である。

②塩化ビニルモノマー

第１次報告で報告した特定地下浸透水に係る塩化ビニルモノマーの検定方法に加え、他の有機化合物（1,4-ジオキサンを除く）との同時分析が可能な別紙付表２に掲げる方法を特定地下浸透水に係る塩化ビニルモノマーの検定方法として追加することが適当である。

６．特定施設の追加について

水質汚濁防止法では、汚水を排出する施設を特定施設として指定し、特定施設を設置する特定事業場から公共用水域に排出する排出水について排水規制を行っているところである。1,4-ジオキサンを含む水を公共用水域に排出している工場又は事業場の一部は特定施設を有しておらず1,4-ジオキサンを有害物質に指定しても排水規制の対象とならないものがある。そのような工場又は事業場からの排水についても水質汚濁の防止を図るため、1,4-ジオキサンを排出するような施設については特定施設に追加する必要がある。

界面活性剤製造業では、製品製造時に反応施設で 1,4-ジオキサンが副生成し、この反応施設を洗浄する際に排水から 1,4-ジオキサンが排出されるものの、現時点では特定施設となっておらず排水規制の対象になっていない。そのため、「界面活性剤製造業の用に供する反応施設のうち、洗浄機能を有するもの」については特定施設として追加し、排水規制の対象とする必要がある。

また、エチレンオキサイドにはその製造時に 1,4-ジオキサンが副生成されることが確認されている。エチレンオキサイド製造工程は特定施設になっているものがあるが、

エチレンオキサイドを原料として製品を製造する工程の一部は、1,4-ジオキサンを含む水が排出されるものの特定施設になっていない。このような特定の原料を使用する工場又は事業場を過不足なく規制の対象とするためには、業種を列挙して特定施設に追加するのではなく、物質を特定する形で、「エチレンオキサイドの混合施設」として特定施設に追加することが適切である。

さらに、1,4-ジオキサンは幅広く溶剤として使用されていることが知られており、複数の業種でそれぞれ一部の工場又は事業場で 1,4-ジオキサンを溶剤として使用し、1,4-ジオキサンを含む排水を排出しているものの、現時点では特定施設となっておらず排水規制の対象となっていない。このような一部の工場又は事業場を過不足なく規制の対象とするためには、業種を列挙して特定施設に追加するのではなく、物質を特定して業種横断的に「1,4-ジオキサンの混合施設」として特定施設に追加することが適切である。

7．暫定排水基準について

これまで述べたように、1,4-ジオキサンについては、有害物質として水質汚濁防止法の排水規制を適用することが適当であるが、今回設定する全国一律に適用される排水基準を達成するためには、現状の排水濃度の低減が必要となり、そのためには、排出する原因の回避・軽減及び処理技術の導入が必要である。

排出する原因を回避・軽減するための方策としては、1,4-ジオキサンの回収率の向上、使用抑制、代替品の導入等が考えられる。しかし、1,4-ジオキサンは、製品の製造工程において原料として使用されており、代替が困難な物質であったり、製品の製造時に非意図的に副生成されたりすることから、各工場等において原材料の使用抑制、代替品の導入等によりその排水濃度を低減させることは困難である場合がある。

また、処理技術の導入に関しては、オゾン等を用いた促進酸化法や生物活性炭処理法、膜分離法を活用した処理技術の適用可能性が示されている。しかし、これらの排水処理技術を実工場レベルで検証した事例はなく、実際の工場排水にこれらの技術を導入するには、各工場の状況に応じた効率的な技術を選択し、排水処理系統の見直し等を行うために時間を要する場合がある。

このため、未然防止を含めた汚染の防止のために必要なレベルとして排水基準の速やかな達成を図ることを基本とするものの、排水基準を直ちに達成させることが技術的に困難な業種に係る工場等に対しては、経過措置として暫定排水基準値等を設定することが適当である。

暫定排水基準の適用については、工場等の排水濃度実態や適用可能な排水処理技術等についての評価を的確に行うとともに、現時点において現実的に対応が可能な排水濃度のレベルとして業種ごとに定め、将来的な技術開発の動向等を踏まえ、必要に応じその見直しを行うこと等として、これらの物質を排出する業種ごとに定めることが

適当である。具体的には、以下の業種について暫定排水基準を設定することが適当である。

・感光性樹脂製造業（暫定排水基準値：200mg/L）
・エチレンオキサイド製造業及びエチレングリコール製造業
（暫定排水基準値：10mg/L）
・ポリエチレンテレフタレート製造業（暫定排水基準値：2mg/L）
・下水道業（暫定排水基準値：25mg/L）※

※　感光性樹脂製造業に属する事業場から排出される水を受け入れている下水道終末処理施設を設置している特定事業場であって、次に算式により計算された値が 0.5 を超えるものについて適用する。

$\Sigma Ci \cdot Qi/Q$

この式において、Ci、Qi 及び Q はそれぞれ次の値を表すものとする。

Ci　下水道に水を排出する感光性樹脂製造業に属する特定事業場ごとに、当該特定事業場から当該下水道に排出される水の 1,4-ジオキサンによる汚染状態の通常の値（単位　1,4-ジオキサンの量に関して、１リットルにつきミリグラム）

Qi　当該特定事業場から当該下水道に排出される水の通常の量（単位　１日につき立方メートル）

Q　当該下水道から排出される排出水の通常の量（単位　１日につき立方メートル）

なお、このような暫定排水基準を設定することによって、少なくとも、現状の排水濃度レベルの悪化が防止できる。

今回設定された 1, 4−ジオキサンに係る暫定排水基準については、国は、今後の排水処理技術の開発等に係る動向や排水実態を十分に踏まえつつ、速やかに一律排水基準への移行されるよう、その見直し・検証を行う必要がある。

８．おわりに

排水規制等専門委員会は、水質汚濁防止法に基づく排出水の排出、地下浸透水の浸透等の規制に係る項目追加等について検討を行い、以上のとおり結果を取りまとめた。

1, 4−ジオキサンに係る排水規制の施行にあたっては、工場及び事業場からの排出水以外の排出源により環境への負荷が増加することがないよう、現在、他の部会において検討が進められている廃棄物最終処分場からの排水対策等と同時に対策を実施するなど、法の円滑な運用を図ることが適切である。

今後も、環境基準の設定状況等を踏まえ規制項目への追加検討を行い、公共用水域及び地下水の水質保全に万全を期す必要がある。

別紙

付表１　１，４－ジオキサンの測定方法

第１　パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法

１　試薬

(1)　水

日本工業規格Ｋ0557 に規定するＡ３又はＡ４のもの（Ａ４の水の方が望ましい）（注１）

(2)　メタノール

日本工業規格Ｋ8891 に定めるもの（注２）

(3)　１，４－ジオキサン

日本工業規格Ｋ8461 に定めるもの

(4)　１，４－ジオキサン標準原液（１ｇ／Ｌ）

１，４－ジオキサン標準物質 100mg を全量フラスコ 100ml に採り、メタノールを標線まで加えたもの（注３）（注４）

(5)　１，４－ジオキサン標準液（100mg／Ｌ）

１，４－ジオキサン標準原液 10ml を全量フラスコ 100ml に採り、メタノールを標線まで加えたもの（注３）

(6)　内標準原液（１ｇ／Ｌ）

１，４－ジオキサン－ｄ８標準品 100mg を全量フラスコ 100ml に採り、メタノールを標線まで加えたもの（注３）（注４）

(7)　内標準液（10 mg／Ｌ）

メタノールを 50～90ml 程度入れた 100ml 全量フラスコに、内標準原液１ml を採り、メタノールで 100 ml としたもの（注３）（注５）

（注１）　同等な品質に精製が必要な場合には、水１～３Ｌを三角フラスコに採り、これを強く加熱して煮沸し、液量が約１／３になるまで続け、直ちに環境からの汚染がない場所に放置して冷却する（加熱が弱いと十分に揮発性有機化合物を除去することができない。）。また、市販の揮発性有機化合物試験用の水、ミネラルウォーター等を用いてもよい。その場合、使用前に空試験を行い、使用の適否を確認する。

（注２）　水質試験用、トリハロメタン測定用等を用いてもよい。その場合、使用前に空試験を行い、使用の適否を確認する。

（注３）　暗所-20℃以下で保存する。

（注４）　濃度保証された市販の分析用標準液等を用いてもよい。

（注５）　使用時に調製する。ただし、調製した標準品を直ちに冷却し、氷水等を用いた冷却条件下でアンプルに移し、溶封して冷暗所に保存すれば１か月は保存できる。それ以上の期間を経過したものは純度を確認してから使用する。

２　器具及び装置

(1)　試料容器

40～250ml のガラス製容器でねじぶた付のもの（あらかじめ規格 K0557 に規定するＡ２又はＡ３の水で洗浄した後、105±２℃で約３時間加熱し、デシケーター中で放冷する。放冷後、キャップを堅く締め、汚染のない場所に保管する。ねじぶたは四ふっ化エテン樹脂フィルム又は同等の品質のもので内貼り（注６）したものを用いる。）

(2)　パージ・トラップ装置（注７）（注８）

(a)　パージ容器

0.5～25ml の試料を注入できるガラス容器又はそれに試料導入部をもつもの（あらかじめ規格 K0557 に規定するＡ２又はＡ３の水で洗浄した後、105±２℃で約３時間加熱し、デシケーター中で放冷する。）

(b)　パージ容器恒温装置

パージ容器を室温＋５～60 ℃の一定温度に保持できるもの

(c)　トラップ用管

内径 0.5～5mm、長さ 50～305mm の石英ガラス管、ステンレス鋼製管又は内面を不活性処理したステンレス鋼製のもの

(d)　トラップ管充てん剤

２，６－ジフェニル－１，４－ジフェノキシドポリマー（粒径 177～250μm 又は 250～500μm)、又は活性炭（粒径 250～500μm）又はこれらと同等の性能を持つもの（注９）を含むもの

(e)　トラップ管

トラップ管充てん剤をトラップ用管に充てん（注 10）したもの（使用に先立ってヘリウムを毎分 20～90ml で流しながら、トラップ管の再生温度で 30～60 分間加熱する（注 11))。

(f)　トラップ管加熱装置

パージ時にトラップ管を室温＋５～40℃に保ち、さらにトラップ管に捕集した揮発性有機化合物の加熱脱着のために１分間以内に約 180～280℃まで加熱でき、約４分間以上脱着温度を保つことができるもの

(g)　パージガス

ヘリウム（純度 99.9999 vol%以上）又は窒素（日本工業規格Ｋ1107 に規定する高純度窒素１級）（注 12）であって、流量を毎分 20～60ml の範囲で一定に調節したもの

(h)　冷却凝縮装置（注 13）

内面に不活性処理を施した内径 0.53mm のステンレス管や、内径 0.32～0.53mm の石英ガラス管又はキャピラリーカラム等で、凝縮時に－30 ℃以下に冷却ができ、かつ、脱着時には１分間以内にカラム槽の温度まで又は 200 ℃程度に加熱できるもの

(3)　ガスクロマトグラフ質量分析計（注 14）

(a)　ガスクロマトグラフ

（ア）キャピラリーカラム（注 15）

内径0.2～0.32mm、長さ25m～120mの石英ガラス製、硬質ガラス製又は内面を不活性処理したステンレス鋼製のものであって、内面にフェニルメチルポリシロキサン又はジメチルポリシロキサンを0.1～３μｍの厚さで被覆したもの又はこれと同等の分離性能を有するもの

（イ）キャリヤーガス

ヘリウム（純度 99.9999 vol%以上）（注 12）であって、線速度を毎秒 20～40cmとしたもの

（ウ）カラム槽温度

35～230℃で0.5℃以内の温度調節の精度があり、昇温が可能なもの（例えば、40℃に約１分間保ち、毎分２～10℃で230℃まで昇温を行うことができるもの）

（エ）インターフェース部

温度を150～280℃に保つことができるもの

(b)　質量分析計

（ア）検出器

電子衝撃イオン化（ＥＩ法）が可能で、選択イオン検出法又はこれと同等の分析性能を有する方法でクロマトグラム測定が可能なもの

（イ）イオン源

温度を150～250℃に保つことができるもの

（注６）四ふっ化エテン樹脂フィルムは厚さ50μｍ程度のものを使用する。

（注７）あらかじめ装置の取扱説明書等に従って洗浄し、試験操作に支障がないことを確認する。

（注８）パージ・トラップ装置の最適条件は、吸着剤の種類や使用量等によって異なるので、十分な回収が得られる条件をあらかじめ求めておく。パージ条件はトラップ管の破過容量を超えないよう注意する。

（注９）２，６－ジフェニル－１，４－ジフェノキシドポリマーは、ＴｅｎａｘＴＡ等の名称で市販されている。

（注 10）通常は２，６－ジフェニル－１，４－ジフェノキシドポリマーを単独で用いることもあるが、活性炭又は活性炭及びシリカゲルを併せて用いてもよい。この場合、あらかじめ対象とする揮発性有機化合物が定量的に吸着、脱着されることを確認しておく。活性炭やシリカゲルを用いた場合には水分除去の操作を必ず行う。

（注 11）トラップ管は、この他に試料の測定ごとに、再生温度（約180～280℃）でヘリウムの流量を毎分20～90ml として、10分間程度通気する。

（注 12）パージガスやキャリヤーガスから対象とする物質が検出された場合は、モレキュラーシーブ等を充てんした精製管で精製する必要がある。

（注 13）クライオフォーカス装置ともいう。検出ピークを鋭くするためにトラップ管の後段に位置し、トラップ管で加熱脱着した揮発性有機化合物の吸着帯を狭める装置である

が、この装置を用いないで検出ピーク幅を狭める機能を備えているスプリット導入装置等もある。冷却凝縮装置を使用する場合は、あらかじめ各成分のピーク形状や再現性について確認する。

（注 14）用いるガスクロマトグラフ質量分析計やカラムにより最適な条件を設定する。例えば、内標準物質又は揮発性有機化合物を用いて、４に準じて操作をし、0.1μg／Ｌが定量できる感度に調節しておく。内標準物質として、１，４－ジオキサン－ｄ８を用いる場合は5μg／Ｌが定量できる感度に調節しておく。

（注 15）用いるカラムとしては、この他に内径 0.53mm 以上（例えば、内径が 0.53～0.75mm、長さ 30～120m）のものも使用できる。

３　試料の採取及び保存

試料容器を採取試料で数回共洗いしてから、試料を泡立てないように静かに採取容器に移し入れ、気泡が残らないように満たして密栓する。試料を運搬する場合には、汚染のない運搬用容器を用いて遮光及び冷蔵する。試験は試料採取後直ちに行う。直ちに行えない場合には、4℃以下の暗所で凍結させないで保存し、できるだけ早く試験する（注 16）。

（注 16）試料の採取及び保存において、揮発性有機化合物は、揮散、揮発等によって濃度が変化するので注意が必要である。揮発性有機化合物の安定性は物質によって異なるが、試料中の揮発性有機化合物の濃度が低い場合は、試料を暗所で保存する場合でも、物質によっては揮発性有機化合物の濃度が急激に低下するものもある

４　試験操作

(1)　測定用試料の調製

試料の適量（0.5～25 ml の一定量、例えば５ml）を泡立てないようにパージ容器に全量ピペット等で静かに注入し、内標準液（１，４－ジオキサン－ｄ８）を加えて 20μg／Ｌとなるようにし、測定用試料とする（注 17）

(2)　空試験液の調製

試料と同量の水を用いて、(1)と同様に操作して得られる液を空試験液とする（注 18）

(3)　添加回収試験液の調製

パージ容器中の試料に１，４－ジオキサン標準液を加えて５～50μg／Ｌとし、さらに内標準液（１，４－ジオキサン－ｄ８）を加えて 20μg／Ｌとなるようにして得られる液を添加回収試験液とする（注 17）（注 19）

(4)　分析

(a)　パージ容器をパージ容器恒温装置に入れ、試料の温度を一定（例えば、40℃以下）にする。トラップ管の温度が室温程度であることを確認して、パージガスを一定量通気して対象物質を気相中に移動させてトラップ管に捕集する

(b)　トラップ管を加熱し対象物質を脱着させ、冷却凝縮装置に吸着（注 20）させる。次に、

冷却凝縮装置を加熱（注 20）し、対象物質をガスクロマトグラフ質量分析計に導入する。

(c)　ガスクロマトグラフ質量分析では、あらかじめ設定した特有の質量数について選択イオン検出法又はこれと同様の方法によって測定を行い、そのクロマトグラムを記録する。特有の質量数の例として、１，４－ジオキサンでは 88、58、内標準（１，４－ジオキサン－ｄ８）では 96、64 がある（注 21）。

(d)　保持時間並びに定量用質量数及び確認用質量数のイオン強度比を確認し、該当するピーク面積を測定する。

(e)　１，４－ジオキサン及び内標準（１，４－ジオキサン－ｄ８）のピーク面積比並びに内標準（１，４－ジオキサン－ｄ８）の添加量から、あらかじめ５により作成した検量線を用いて、１，４－ジオキサンの量を求め、次式によって試料中の１，４－ジオキサンの濃度を計算する（注 22）。

濃度（μg／L）＝（(検出量（μg）－空試験液の検出量（μg)）／試料量（L）

（注 17）装置によっては、パージ容器の代わりにバイアルを用いる。測定用試料をバイアル中で調製した場合は、バイアルをパージ・トラップ装置にセットし、パージ・トラップ装置の取扱説明書等に従って操作し、測定用試料の一部又は全量をパージ容器に移し入れる。

（注 18）空試験値については可能な限り低減化を図る。

（注 19）試料中の対象物質濃度や試験操作条件に応じて適切な濃度範囲を決める。実試料を分析する前に添加回収試験を行い、１，４－ジオキサンの回収率が 70～120％であることを確認する。

（注 20）冷却凝縮装置を使用しない場合は、この操作は省略できる。

（注 21）特有の質量数はイオン強度が大きく、実試料で妨害のないものを設定する。ここで示した例を参考に、最適な質量数を２つ選定し、強度の大きいものを定量用、他方を確認用とする。

（注 22）１，４－ジオキサンは、その保持時間が加えた内標準（１，４－ジオキサン－ｄ８）と一致し、検量線作成時の保持時間に対して±５秒以内に出現し、かつ、定量イオンと確認イオンの強度比が検量線作成時の強度比の±20％以内であれば、測定試料中に存在しているとみなす。

5　検量線の作成

１，４－ジオキサン標準原液をメタノールで希釈し、0.25～250μg／ml の１，４－ジオキサン標準液を調製する。

４の(1)に従って、試料と同量の水に１，４－ジオキサン標準液を加えて５～50μg／Ｌとし、さらに内標準液（１，４－ジオキサン－ｄ８）を加えて 20μg／Ｌとなるようにする（注 19)。

これについて、試料と同様にパージ・トラップ－ガスクロマトグラフ質量分析計による測定を行い、１，４－ジオキサン及び内標準（１，４－ジオキサン－ｄ８）の含有量比及びピーク面積

比による検量線を作成する。

備考

1　本法は日本工業規格Ｋ0125 の「5.1　パージ・トラップ－ガスクロマトグラフ質量分析法」に規定された方法に基づいており、ジクロロメタンやベンゼン等の揮発性有機化合物の標準物質及び必要な内標準物質（フルオロベンゼン、４－ブロモフルオロベンゼン等）を追加し、同時分析が可能である。ただし、揮発性の高い塩化ビニルは除く。

2　この測定方法の定量下限は５μg／Ｌである。

3　１，４－ジオキサンについて、装置の感度が十分得られない場合、パージ時間を長くする対応があるが、パージ時間を長くすることにより他の揮発性有機化合物がトラップ管から破過したり、トラップ管充てん剤が水分の影響を受けるおそれがあるので注意する。

4　ここで示す商品は、この測定法使用者の便宜のために、一般に入手できるものとして例示したが、これらを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

5　この測定方法における用語の定義その他でこの測定方法に定めのない事項については、日本工業規格に定めるところによる。

第２　ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法

１　試薬

(1)　水

日本工業規格Ｋ0557 に規定するＡ３又はＡ４のもの（Ａ４の水の方が望ましい）（注１）

(2)　塩化ナトリウム

日本工業規格Ｋ8150 に定めるもの

(3)　メタノール

日本工業規格Ｋ8891 に定めるもの（注２）

(4)　１，４－ジオキサン

日本工業規格Ｋ8461 に定めるもの

(5)　１，４－ジオキサン標準原液（１ｇ／Ｌ）

１，４－ジオキサン標準物質 100mg を全量フラスコ 100ml に採り、メタノールを標線まで加えたもの（注３）（注４）

(6)　１，４－ジオキサン標準液（100mg／Ｌ）

１，４－ジオキサン標準原液 10ml を全量フラスコ 100ml に採り、メタノールを標線まで加えたもの（注３）

(7)　内標準原液（１ｇ／Ｌ）

１，４－ジオキサン－ｄ８標準品 100mg を全量フラスコ 100ml に採り、メタノールを標線まで加えたもの（注３）（注４）

(8)　内標準液（10 mg／Ｌ）

メタノールを 50～90ml 程度入れた 100ml 全量フラスコに、内標準原液１ml を採り、メタノールで 100 ml としたもの（注３）（注５）

（注１）　同等な品質に精製が必要な場合には、水１～３Ｌを三角フラスコに採り、これを強く加熱して煮沸し、液量が約１／３になるまで続け、直ちに環境からの汚染がない場所に放置して冷却する（加熱が弱いと十分に揮発性有機化合物を除去することができない。）。また、市販の揮発性有機化合物試験用の水、ミネラルウォーター等を用いてもよい。その場合、使用前に空試験を行い、使用の適否を確認する。

（注２）　水質試験用、トリハロメタン測定用等を用いてもよい。その場合、使用前に空試験を行い、使用の適否を確認する。

（注３）暗所-20℃以下で保存する。

（注４）濃度保証された市販の分析用標準液等を用いてもよい。

（注５）　使用時に調製する。ただし、調製した標準品を直ちに冷却し、氷水等を用いた冷却条件下でアンプルに移し、溶封して冷暗所に保存すれば１か月は保存できる。それ以上の期間を経過したものは純度を確認してから使用する。

２　器具及び装置

(1)　試料容器

40～250ml のガラス製容器でねじぶた付のもの（あらかじめ規格 K0557 に規定するＡ２又はＡ３の水で洗浄した後、105±２℃で約３時間加熱し、デシケーター中で放冷する。放冷後、キャップを堅く締め、汚染のない場所に保管する。ねじぶたは四ふっ化エテン樹脂フィルム又は同等の品質のもので内貼り（注６）したものを用いる。）

(2)　ヘッドスペース装置（注７）（注８）

(a)　バイアル

ガラス製で試料 10～100ml を入れたとき、15～60％の空間が残る、同形で同じ容量のもの。バイアル用ゴム栓で密栓でき、加熱しても気密性が保てるもの。使用前に水で洗浄した後、105±２℃で約３時間加熱し、デシケーター中で放冷する。

(b)　バイアル用ゴム栓（注９）

バイアルを密栓できるもの

(c)　四ふっ化エテン樹脂フィルム

厚さ 50μｍ程度（注 10）の四ふっ化エテン樹脂フィルム又は同等の性能をもつもので、バイアル用ゴム栓とバイアルの間に挿入した場合に試料とバイアル用ゴム栓が接触しない大きさのもの

(d)　アルミニウムキャップ

バイアルとバイアル用ゴム栓を固定できるもの

(e)　アルミニウムキャップ締め器

アルミニウムキャップをバイアルに締めて固定できるもの

(f)　恒温槽

25～70℃の範囲で、設定温度に対して±0.5℃に調整でき、30～120 分間の一定時間保持できるもの

(g)　ガスタイトシリンジ（注 11）

容量 20～5000μｌの適当な容量のもので、気密性の高いもの

(3)　ガスクロマトグラフ質量分析計（注 12）

(a)　ガスクロマトグラフ

（ア）　キャピラリーカラム（注 13）

内径 0.2～0.32mm、長さ 25m～120m の石英ガラス製、硬質ガラス製又は内面を不活性処理したステンレス鋼製のものであって、内面にフェニルメチルポリシロキサン又はジメチルポリシロキサンを 0.1～３μｍの厚さで被覆したもの又はこれと同等の分離性能を有するもの

（イ）　キャリアーガス

ヘリウム（純度 99.9999vol％以上）であって、線速度を毎秒 20～40cm としたもの

（ウ）　カラム槽昇温プログラム

35～230℃で 0.5℃以内の温度調節の精度があり、昇温が可能なもの（例えば、40℃に約 1 分間保ち、毎分２～10℃で 230℃まで昇温を行うことができるもの）

（エ）　インターフェース部

温度を 150～280℃に保つことができるもの

（オ）　試料導入方法

スプリット方式、スプリットレス方式又は全量導入方式による（注 14）

（カ）試料導入部温度

温度を 150～250℃に保つことができるもの

(b)　質量分析計

（ア）　検出器

電子衝撃イオン化（EI 法）が可能で、選択イオン検出法又はこれと同等の分析性能を有する方法でクロマトグラム測定が可能なもの

（イ）　イオン源

温度を 150～250℃に保つことができるもの

（注６）四ふっ化エテン樹脂フィルムは厚さ 50μｍ程度のものを使用する。

（注７）あらかじめ装置の取扱説明書等に従って洗浄し、試験操作に支障がないことを確認する。

（注８）ヘッドスペース装置の最適条件は、吸着剤の種類や使用量等によって異なるので、十分な回収が得られる条件をあらかじめ求めておく。

（注９）材質はシリコーン製のもので、凹凸のない平面のものが使用しやすい。

（注 10）厚さが 50μｍ程度でないと、長時間では揮散する場合がある。

（注 11）ヘッドスペースからの試料の採取とキャピラリーカラムへの導入は、自動注入法としてシリンジ方式、ループ方式及び圧力バランス方式がある。また、トラップ機能を有する装置の場合、トラップ管による導入も可能である。その場合は、トラップ管の破過容量を超えないように注意する。

（注 12）用いるガスクロマトグラフ質量分析計やカラムにより最適な条件を設定する。例えば、内標準物質又は揮発性有機化合物を用いて、４に準じて操作をし、0.2μg／Ｌが定量できる感度に調節しておく。内標準物質として、１，４－ジオキサン－ｄ８を用いる場合は 5μg／Ｌが定量できる感度に調節しておく。

（注 13）用いるカラムとしては、この他に内径 0.53㎜以上（例えば、内径が 0.53～0.75㎜、長さ 30～120ｍ）のものも使用できる。

（注 14）導入試料量が多い場合には、スプリット方式がよい。

３　試料の採取及び保存

試料容器を採取試料で数回共洗いしてから、試料を泡立てないように静かに採取容器に移し入

れ、気泡が残らないように満たして密栓する。試料を運搬する場合には、汚染のない運搬用容器を用いて遮光及び冷蔵する。試験は試料採取後直ちに行う。直ちに行えない場合には、４℃以下の暗所で凍結させないで保存し、できるだけ早く試験する（注 15)。

（注 15）試料の採取及び保存において、揮発性有機化合物は、揮散、揮発等によって濃度が変化するので注意が必要である。揮発性有機化合物の安定性は物質によって異なるが、試料中の揮発性有機化合物の濃度が低い場合は、試料を暗所で保存する場合でも、物質によっては揮発性有機化合物の濃度が急激に低下するものもある。

４　試験操作

(1)　測定用試料の調製

(a)　バイアルに塩化ナトリウム（注 16）を試料 10ml につき３g を加える。

(b)　試料の適量（10～100ml の一定量、例えば 10ml）（注 17）を泡立てないようにバイアルに全量ピペット等で静かに注入し、内標準液（１，４－ジオキサン－ｄ８）を加えて 20μg／Ｌとなるようにし、測定用試料とする。

(c)　直ちに四ふっ化エテン樹脂フィルムを載せ、バイアル用ゴム栓をし、その上からアルミニウムキャップを載せ、アルミニウムキャップ締め器でバイアルとバイアル用ゴム栓を固定する。

(d)　バイアルを塩化ナトリウムが溶けるまで振り混ぜた後、25～70℃の範囲で設定した温度に対し±0.5℃に調節した恒温槽で、30～120 分間の一定時間静置する。

(2)　空試験液の調製

試料と同量の水を用いて、(1)と同様に操作して得られる液を空試験液とする（注 18)。

(3)　添加回収試験液の調製

バイアル中の試料に１，４－ジオキサン標準液を加えて５～50μg／Ｌとし、さらに内標準液（１，４－ジオキサン－ｄ８）を加えて 20μg／Ｌとなるようにして得られる液を添加回収試験液とする（注 17)（注 19)。

(4)　分析

(a)　バイアル用ゴム栓を通して、ガスタイトシリンジ(注 20)を用いて気相の一定量をとり、直ちに２(3)(a)(オ)の試料導入方法によってガスクロマトグラフ質量分析計に注入する。

(b)　ガスクロマトグラフ質量分析では、あらかじめ設定した特有の質量数について選択イオン検出法又はこれと同等の方法によって測定を行い、そのクロマトグラムを記録する。特有の質量数の例として、１，４－ジオキサンでは 88、58、内標準（１，４－ジオキサン－ｄ８）では、96、64 がある（注 21)。

(c)　保持時間並びに定量用質量数及び確認用質量数のイオン強度比を確認し、該当するピーク面積を測定する。

(d)　１，４－ジオキサン及び内標準（１，４－ジオキサン－ｄ８）のピーク面積比並びに内標準（１，４－ジオキサン－ｄ８）の添加量から、あらかじめ５により作成した検量線を

用いて、１，４－ジオキサンの量を求め、次式によって試料中の１，４－ジオキサン濃度を計算する（注 22)。

濃度（μg／L）＝（検出量（μg）－空試験液の検出量（μg））／試料量（L）

（注 16）塩化ナトリウムの添加は、試料の塩類濃度の違いによる測定値の変動を防ぐとともに、塩析効果による感度増加を考慮したものである。なお、試料採取量を変えた場合は、採取量に応じて塩化ナトリウムの添加量を増減させるとよい。

（注 17）　バイアル中の気相の割合が 15～60%になるように試料又は水を採取する。

（注 18）空試験値については可能な限り低減化を図る。

（注 19）試料中の対象物質濃度や試験操作条件に応じて適切な濃度範囲を決める。実試料を分析する前に添加回収試験を行い、１，４－ジオキサンの回収率が 70～120%であることを確認する。

（注 20）検量線作成に用いたものと同じものを用いる。ただし、恒温槽温度が 30℃以上の場合、バイアルの気相の試料採取時には、ガスタイトシリンジを同じ温度以上に保温する。

（注 21）特有の質量数はイオン強度が大きく、実試料で妨害のないものを設定する。ここで示した例を参考に、最適な質量数を２つ選定し、強度の大きいものを定量用、他方を確認用とする。

（注 22）１，４－ジオキサンは、その保持時間が加えた内標準（１，４－ジオキサン－ｄ８）と一致し、検量線作成時の保持時間に対して±５秒以内に出現し、かつ、定量イオンと確認イオンの強度比が検量線作成時の強度比の±20%以内であれば、測定試料中に存在しているとみなす。

５　検量線の作成

１，４－ジオキサン標準原液をメタノールで希釈し、1～500 μg／ml の１，４－ジオキサン標準液を調製する。

４の(1)に従って、試料と同量の水に１，４－ジオキサン標準液を加えて５～50μg／Ｌとし、さらに内標準液（１，４－ジオキサン－ｄ８）を加えて 20μg／Ｌとなるようにする（注 19)。

これについて、試料と同様にヘッドスペース－ガスクロマトグラフ質量分析計による測定を行い、１，４－ジオキサン及び内標準（１，４－ジオキサン－ｄ８）の含有量比及びピーク面積比による検量線を作成する。

備考

１　本法は日本工業規格Ｋ0125 の「5.2　ヘッドスペース－ガスクロマトグラフ質量分析法」に規定された方法に基づいており、ジクロロメタンやベンゼン等の揮発性有機化合物の標準物質及び必要な内標準物質（フルオロベンゼン、４－ブロモフルオロベンゼン等）を追加し、同時分析が可能である。ただし、揮発性が高い塩化ビニルは除く。

２　この測定方法の１，４－ジオキサンの定量下限は５μg／Ｌである。

３　ここに示す商品は、この測定法使用者の便宜のために、一般に入手できるものとして例示したが、これらを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

４　この測定方法における用語の定義その他でこの測定方法に定めのない事項については、日本工業規格に定めるところによる。

付表２　塩化ビニルモノマーの測定方法

1　試薬

(1)　水

日本工業規格Ｋ0557 に規定するＡ３又はＡ４のもの（Ａ４の水の方が望ましい）（注１）

(2)　塩化ナトリウム

日本工業規格Ｋ8150 に定めるもの

(3)　メタノール

日本工業規格Ｋ8891 に定めるもの（注２）

(4)　塩化ビニル標準ガス

純度 99%以上の塩化ビニルモノマーを含むもの

(5)　塩化ビニル標準原液（100　μg／ml）

5,000　μg の塩化ビニルを含む塩化ビニル標準ガスをガスタイトシリンジに採り、バイアル中のメタノール（あらかじめ 65ml バイアル中にメタノール 50ml を入れ、四ふっ化エテン樹脂フィルム、シリコーンゴム栓及びアルミシールで栓をし、氷水等を用いて冷却したもの）に溶解したもの（注３）（注４）

(6)　塩化ビニル標準液（１μg／ml）

メタノールを 50～90ml 程度入れた 100 ml 全量フラスコに、塩化ビニル標準原液１ml を採り、メタノールで 100ml としたもの

(7)　内標準原液（100μg／ml）

5,000　μg の塩化ビニル－ｄ３を含む塩化ビニル－ｄ３標準ガスをガスタイトシリンジに採り、バイアル中のメタノール（あらかじめ 65ml バイアル中にメタノール 50ml を入れ、四ふっ化エテン樹脂フィルム、シリコーンゴム栓及びアルミシールで栓をし、氷水等を用いて冷却したもの）に溶解したもの（注３）（注４）（注５）

(8)　内標準液（１μg／ml）

メタノールを 50～90ml 程度入れた 100ml 全量フラスコに、内標準原液１ml を採り、メタノールで 100 ml としたもの

（注１）同等な品質に精製が必要な場合には、水１～３Ｌを三角フラスコに採り、これを強く加熱して煮沸し、液量が約１／３になるまで続け、直ちに環境からの汚染がない場所に放置して冷却する（加熱が弱いと十分に揮発性有機化合物を除去することができない。）。また、市販の揮発性有機化合物試験用の水、ミネラルウォーター等を用いてもよい。その場合、使用前に空試験を行い、使用の適否を確認する。

（注２）水質試験用、トリハロメタン測定用等を用いてもよい。その場合、使用前に空試験を行い、使用の適否を確認する。

（注３）濃度保証された市販の分析用標準液等を用いてもよい。

（注４）使用時に調製する。ただし、調製した標準品を直ちに冷却し、氷水等を用いた冷却

条件下でアンプルに移し、溶封して冷暗所に保存すれば１～３か月は保存できる。それ以上の期間を経過したものは純度を確認してから使用する。

（注５）塩化ビニルは常温でガス状の物質であり、分析操作で揮散しやすく、測定上の妨害も受けやすいことから、安定同位体標識化合物（塩化ビニル－ｄ３）を内標準物質として用いることとする。塩化ビニル－ｄ３以外に適当な物質があれば内標準物質として用いてもよい。

２　器具及び装置

(1)　試料容器

40～250ml のガラス製容器でねじぶた付のもの（あらかじめ規格 K0557 に規定するＡ２又はＡ３の水で洗浄した後、105±２℃で約３時間加熱し、デシケーター中で放冷する。放冷後、キャップを堅く締め、汚染のない場所に保管する。ねじぶたは四ふっ化エテン樹脂フィルム又は同等の品質のもので内貼り（注６）したものを用いる。）

(2)　ヘッドスペース装置（注７）（注８）

(a)　バイアル

ガラス製で試料 10～100ml を入れたとき、15～60%の空間が残る、同形で同じ容量のもの。バイアル用ゴム栓で密栓でき、加熱しても気密性が保てるもの。使用前に水で洗浄した後、105±２℃で約３時間加熱し、デシケーター中で放冷する。

(b)　バイアル用ゴム栓（注９）

バイアルを密栓できるもの

(c)　四ふっ化エテン樹脂フィルム

厚さ 50μｍ程度（注 10）の四ふっ化エテン樹脂フィルム又は同等の性能をもつもので、バイアル用ゴム栓とバイアルの間に挿入した場合に試料とバイアル用ゴム栓が接触しない大きさのもの

(d)　アルミニウムキャップ

バイアルとバイアル用ゴム栓を固定できるもの

(e)　アルミニウムキャップ締め器

アルミニウムキャップをバイアルに締めて固定できるもの

(f)　恒温槽

25～70℃の範囲で、設定温度に対して±0.5℃に調整でき、30～120 分間の一定時間保持できるもの

(g)　ガスタイトシリンジ（注 11）

容量 20～5000μｌの適当な容量のもので、気密性の高いもの

(3)　ガスクロマトグラフ質量分析計（注 12）

(a)　ガスクロマトグラフ

（ア）キャピラリーカラム（注 13）

内径0.2～0.32mm、長さ25m～120mの石英ガラス製、硬質ガラス製又は内面を不活性処理したステンレス鋼製のものであって、内面にフェニルメチルポリシロキサン又はジメチルポリシロキサンを 0.1～３μｍの厚さで被覆したもの又はこれと同等の分離性能を有するもの。

（イ）キャリヤーガス

ヘリウム（純度 99.9999 vol％以上）（注 14）であって、線速度を毎秒 20～40cm としたもの

（ウ）カラム槽温度

35～230℃で0.5℃以内の温度調節の精度があり、昇温が可能なもの（例えば、40℃に約１分間保ち、毎分２～10℃で230℃まで昇温を行うことができるもの）

（エ） インターフェース部

温度を150～280℃に保つことができるもの

（オ） 試料導入方法

スプリット方式、スプリットトレス方式又は全量導入方式による（注15）

（カ）試料導入部温度

温度を150～250℃に保つことができるもの

(b) 質量分析計

（ア）検出器

電子衝撃イオン化（ＥＩ法）が可能で、選択イオン検出法又はこれと同等の分析性能を有する方法でクロマトグラム測定が可能なもの

（イ）イオン源

温度を150～250℃に保つことができるもの

（注６） 四ふっ化エテン樹脂フィルムは厚さ50μｍ程度のものを使用する。

（注７）あらかじめ装置の取扱説明書等に従って洗浄し、試験操作に支障がないことを確認する。

（注８）ヘッドスペース装置の最適条件は、吸着剤の種類や使用量等によって異なるので、十分な回収が得られる条件をあらかじめ求めておく。

（注９）材質はシリコーン製のもので、凹凸のない平面のものが使用しやすい。

（注10）厚さが50μｍ程度でないと、長時間では揮散する場合がある。

（注 11）ヘッドスペースからの試料の採取とキャピラリーカラムへの導入は、自動注入法としてシリンジ方式、ループ方式及び圧力バランス方式がある。また、トラップ機能を有する装置の場合、トラップ管による導入も可能である。その場合は、トラップ管の破過容量を超えないように注意する。

（注 12）用いるガスクロマトグラフ質量分析計やカラムにより最適な条件を設定する。例えば、内標準物質又は揮発性有機化合物を用いて、４に準じて操作をし、0.2μg/Ｌが定量できる感度に調節しておく。

（注 13）用いるカラムとしては、この他に内径 0.53mm 以上（例えば、内径が 0.53～0.75mm、長さ 30～120m）のものも使用できる。

（注 14）パージガスやキャリヤーガスから対象とする物質が検出された場合は、モレキュラーシーブ等を充てんした精製管で精製する必要がある。

（注 15）導入試料量が多い場合には、スプリット方式がよい。

3　試料の採取及び保存

試料容器を採取試料で数回共洗いしてから、試料を泡立てないように静かに採取容器に移し入れ、気泡が残らないように満たして密栓する。試料を運搬する場合には、汚染のない運搬用容器を用いて遮光及び冷蔵する。試験は試料採取後直ちに行う。直ちに行えない場合には、4℃以下の暗所で凍結させないで保存し、できるだけ早く試験する（注 16）。

（注 16）試料の採取及び保存において、揮発性有機化合物は、揮散、揮発等によって濃度が変化するので注意が必要である。揮発性有機化合物の安定性は物質によって異なるが、試料中の揮発性有機化合物の濃度が低い場合は、試料を暗所で保存する場合でも、物質によっては揮発性有機化合物の濃度が急激に低下するものもある

4　試験操作

(1)　測定用試料の調製

(a)　バイアルに塩化ナトリウム（注 17）を試料 10ml につき３g を加える。

(b)　試料の適量（10～100ml の一定量、例えば 10ml）（注 18）を泡立てないようにバイアルに全量ピペット等で静かに注入し、内標準液（塩化ビニル－ｄ３）を加えて４μg／Ｌとなるようにし、測定用試料とする。

(c)　直ちに四ふっ化エテン樹脂フィルムを載せ、バイアル用ゴム栓をし、その上からアルミニウムキャップを載せ、アルミニウムキャップ締め器でバイアルとバイアル用ゴム栓を固定する。

(d)　バイアルを塩化ナトリウムが溶けるまで振り混ぜた後、25～70℃の範囲で設定した温度に対し±0.5℃に調節した恒温槽で、30～120 分間の一定時間静置する。

(2)　空試験液の調製

試料と同量の水を用いて、(1)と同様に操作して得られる液を空試験液とする（注 19）。

(3)　添加回収試験液の調製

バイアル中の試料に塩化ビニル標準液を加えて 0.1～50μg／Ｌとし、さらに内標準液（塩化ビニル－ｄ３）を加えて４μg／Ｌとなるようにして得られる液を添加回収試験液とする（注 18）（注 20）。

(4)　分析

(a)　バイアル用ゴム栓を通して、ガスタイトシリンジ（注 21）を用いて気相の一定量をとり、直ちに２(3)(a)(オ)の試料導入方法によってガスクロマトグラフ質量分析計に注入する。

(b)　ガスクロマトグラフ質量分析では、あらかじめ設定した特有の質量数について選択イオン検出法又はこれと同等の方法によって測定を行い、そのクロマトグラムを記録する。特有の質量数の例として、塩化ビニルでは 62、64、内標準（塩化ビニル－ｄ３）では、65、67 がある（注 22）。

(c)　保持時間並びに定量用質量数及び確認用質量数のイオン強度比を確認し、該当するピーク面積を測定する。

(d)　塩化ビニル及び内標準（塩化ビニル－ｄ３）のピーク面積比並びに内標準（塩化ビニル－ｄ３）の添加量から、あらかじめ５により作成した検量線を用いて、塩化ビニルの量を求め、次式によって試料中の塩化ビニル濃度を計算する（注 24）。

濃度（μg／L）＝（検出量（μg）－空試験液の検出量（μg））／試料量（L）

（注 17）塩化ナトリウムの添加は、試料の塩類濃度の違いによる測定値の変動を防ぐとともに、塩析効果による感度増加を考慮したものである。なお、試料採取量を変えた場合は、採取量に応じて塩化ナトリウムの添加量を増減させるとよい。

（注 18）バイアル中の気相の割合が 15～60％になるように試料又は水を採取する。

（注 19）空試験値については可能な限り低減化を図る。

（注 20）試料中の対象物質濃度や試験操作条件に応じて適切な濃度範囲を決める。実試料を分析する前に添加回収試験を行い、塩化ビニルモノマーの回収率が 70～120％であることを確認する。

（注 21）検量線作成に用いたものと同じものを用いる。ただし、恒温槽温度が 30℃以上の場合、バイアルの気相の試料採取時には、ガスタイトシリンジを同じ温度以上に保温する。

（注 22）特有の質量数はイオン強度が大きく、実試料で妨害のないものを設定する。ここで示した例を参考に、最適な質量数を２つ選定し、強度の大きいものを定量用、他方を確認用とする。

（注 23）塩化ビニルは、その保持時間が加えた内標準（塩化ビニル－ｄ３）と一致し、検量線作成時の保持時間に対して±５秒以内に出現し、かつ、定量イオンと確認イオンの強度比が検量線作成時の強度比の±20％以内であれば、測定試料中に存在しているとみなす。

5　検量線の作成

塩化ビニル標準原液をメタノールで希釈し、1～500　μg／ml の塩化ビニル標準液を調製する。

４の(1)に従って、試料と同量の水に塩化ビニル標準液を加えて 0.1～50μg／Ｌとし、さらに内標準液（塩化ビニル－ｄ３）を加えて４μg／Ｌとなるようにする（注 20）。

これについて、試料と同様にヘッドスペース－ガスクロマトグラフ質量分析計による測定を行い、塩化ビニル及び内標準（塩化ビニル－ｄ３）の含有量比及びピーク面積比による検量線を作成する。

備考

1　この測定方法の対象項目は塩化ビニルモノマーである。一般に「塩化ビニル樹脂」が「塩化ビニル」と表記されることがあるため、これと明確に区分することとした。

2　本法は日本工業規格K0125の「5.2　ヘッドスペース－ガスクロマトグラフ質量分析法」に規定された方法に基づいており、ジクロロメタンやベンゼン等の揮発性有機化合物の標準物質及び必要な内標準物質（フルオロベンゼン、4－ブロモフルオロベンゼン等）を追加し、塩化ビニルの揮発性の高さに留意した試験方法を行うことで同時分析が可能である。ただし、水によく混和し、水からの揮発性の低い1，4－ジオキサンは除く。

3　この測定方法の塩化ビニルの定量下限は0.2μg／Lである。

4　ここに示す商品は、この測定法使用者の便宜のために、一般に入手できるものとして例示したが、これらを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

5　この測定方法における用語の定義その他でこの測定方法に定めのない事項については、日本工業規格に定めるところによる。

中央環境審議会水環境部会排水規制等専門委員会委員名簿

委 員 長	細見　正明	東京農工大学大学院化学システム工学科　教授
委　　員	大塚　直	早稲田大学大学院法務研究科　教授
〃	中杉　修身	元上智大学地球環境学研究科　教授
臨時委員	古米　弘明	東京大学大学院工学系研究科付属水環境制御研究センター　教授
〃	森田　昌敏	愛媛大学農学部　教授
専門委員	浅見　真理	国立保健医療科学院水道工学部　水質管理室長
〃	柿沼　潤一	財団法人東京都環境整備公社東京都環境科学研究所　所長
〃	西村　修	東北大学大学院工学研究科　教授
〃	原田　晃	独立行政法人産業技術総合研究所　東北センター所長
〃	平沢　泉	早稲田大学理工学術院　教授
〃	堀江　信之	国土交通省国土技術政策総合研究所　下水道研究部長

審議経過

平成 21 年９月 15 日
　中央環境審議会水環境部会排水規制等専門委員会の設置

平成 21 年 11 月 30 日
　環境大臣から中央環境審議会会長に対し、「水質汚濁防止法に基づく排出水の排出、地下浸透水の浸透等の規制に係る項目追加等について」諮問
　水環境部会へ付議

平成 21 年 12 月 17 日　第１回委員会
（主な議題）　・諮問等について
　　　　　　　・今後の検討内容について

平成 22 年３月１日　第２回委員会
（主な議題）　・関係団体から聞き取り調査

平成 22 年５月 13 日　第３回委員会
（主な議題）　・1,4－ジオキサン等の排水規制、地下浸透規制等の在り方について

平成 22 年８月 17 日　第４回委員会
（主な議題）　・1,4－ジオキサン等の排水規制、地下浸透規制等に係る論点整理について
　　　　　　　・1,4－ジオキサンの処理技術について

平成 22 年 10 月 14 日
　環境大臣から中央環境審議会会長に対し、「水質汚濁防止法に基づく事故時の措置及びその対象物質について」諮問
　水環境部会へ付議

平成 22 年 10 月 19 日　第５回委員会
（主な議題）　・水質汚濁防止法に基づく排出水の排出、地下浸透水の浸透等の規制に係る項目追加等について（第１次報告案）について
　　　　　　　・事故時の措置及びその対象物質について

平成 22 年 12 月 10 日
　第 25 回中央環境審議会水環境部会に対し「排水規制等専門委員会における検討状況について」報告

平成22年12月17日　第６回委員会

（主な議題）　・水質汚濁防止法に基づく排出水の排出、地下浸透水の浸透等の規制に係る項目追加等について（第１次報告案）について

・水質汚濁防止法に基づく事故時の措置及びその対象物質について（報告案）について

平成22年12月24日～平成23年１月24日

専門委員会報告案について意見募集を実施

平成23年２月10日　第７回委員会

（主な議題）　・「水質汚濁防止法に基づく排出水の排出、地下浸透水の浸透等の規制に係る項目追加等について（第１次報告案）」について

・「水質汚濁防止法に基づく事故時の措置及びその対象物質について（報告案）」について

平成23年４月25日　第８回委員会

（主な議題）　・1,4-ジオキサンに係る特定施設について

・1,4-ジオキサンに係る暫定排水基準について

平成23年６月７日　第９回委員会

（主な議題）　・1,4-ジオキサンに係る特定施設について

・1,4-ジオキサンに係る暫定排水基準について（関係団体から聞き取り調査）

平成23年８月１日　第10回委員会

（主な議題）　・1,4-ジオキサンに係る暫定排水基準の検討

・1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーの検定方法

・水質汚濁防止法に基づく排出水の排出、地下浸透水の浸透等の規制に係る項目追加等について（第２次報告）（素案）

平成23年９月20日　第11回委員会

（主な議題）　・水質汚濁防止法に基づく排出水の排出、地下浸透水の浸透等の規制に係る項目追加等について（第２次報告）（案）